

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002)

PCT

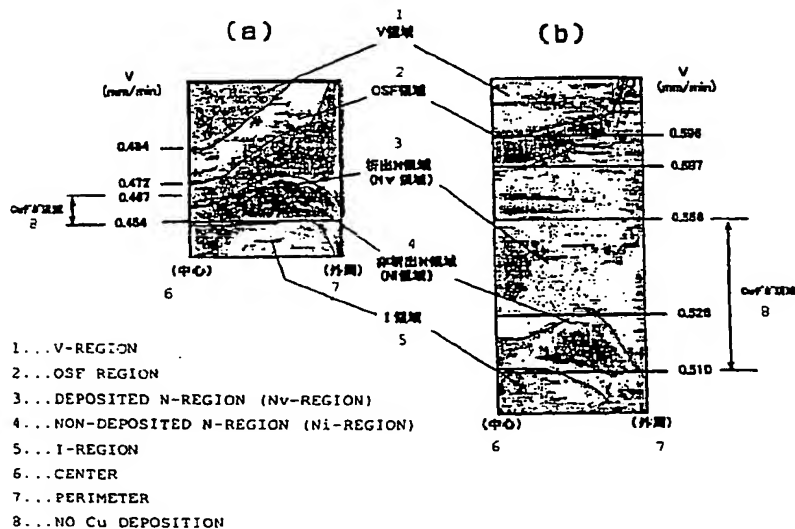
(10) 国際公開番号  
WO 02/053812 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/06 [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11492
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 26 日 (26.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-403127  
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO.,LTD.)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桜田 昌弘 (SAKURADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 小林 武史 (KOBAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 森達生 (MORI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 布施川 泉 (FUSEGAWA, Izumi) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 太

[続葉有]

(54) Title: SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン単結晶ウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法



(57) Abstract: A silicon single crystal wafer having been grown by the Czochralski method, characterized in that the whole wafer belongs to N-region formed in the outside of OSF being generated in a ring form during heat treatment and also is free of a fault region being detected by Cu deposition; and a method for producing a silicon single crystal, characterized in that the single crystal is grown in the above non-fault region. The silicon single crystal wafer belongs to none of V-region being rich in vacant pores, OSF region and I-region being rich in interstitial Si and thus is improved in electric characteristics such as oxide film breakdown strength. The method allows the production of the above wafer under stable production conditions.

[続葉有]



田友彦 (OHTA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県  
西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越  
半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041  
東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル  
4F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCJガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法である。これにより、空孔リッチのV領域、OSF領域、そして格子間シリコンリッチのI域のいずれにも属さず、かつ確実に酸化膜耐圧等の電気特性を向上させることができるCZ法によるシリコン単結晶ウエーハが安定した製造条件下で製造される。

## 明 細 書

## シリコン単結晶ウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、後述するようなV領域、OSF領域およびI領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらに銅デポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法に関するものである。

10

## 背景技術

近年は、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョクラルスキー法（以下、CZ法と略記する）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まってきている。特に、FPD、L

15 STD、COP等のグローニン（Grown-in）欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在しその密度とサイズの低減が重要視されている。

これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ（Vacancy、以下Vと略記することがある）

20 と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターstitial-Si、以下Iと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリ

25 コン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い（少ない）ニュートラル（Neu

trial、以下Nと略記することがある)領域が存在していることになる。そして、前記グローニン欠陥(FPD、LSTD、COP等)というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和濃度以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

この両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度(成長速度)と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界近辺にはOSF(酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault)と呼ばれる欠陥が、  
10 結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布(以下、OSFリングということがある)していることが確認されている。

これら結晶成長起因の欠陥は、通常の結晶中固液界面近傍の温度勾配Gが大きい炉内構造(ホットゾーン:HZということがある)を使用したCZ引上げ機で結晶軸方向に成長速度を高速から低速に変化させた場合、図7に示したような欠陥分布図として得られる。

そしてこれら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6 mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグローニン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV領域と呼ばれている(図7のライン(A))。また、成長速度が0.6 mm/min以下の場合には、成長速度の低下に伴い、OSFリングが結晶の周辺から発生し、さらに成長速度を低下させるとリング径が収縮するが、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D(Large Dislocation:格子間転位ループの略号、LSEPD、LFPD等)の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI領域(L/D領域ということがある)と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4 mm/min前後以下と低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に凝集して消滅し、全面がI領域となる(図7

のライン (C))。

また、近年 V 領域と I 領域の中間で O S F リングの外側に、N 領域と呼ばれる、空孔起因の F P D、L S T D、C O P も、転位ループ起因の L S E P D、L F P D も存在しない領域の存在が発見されている。この  
5 領域は O S F リングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray 観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、L S E P D、L F P D が形成されるほどリッチではない I 領域側であると報告されている (図 7 のライン (B))。

これらの N 領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向  
10 に対して斜めに存在するため、ウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった。

この N 領域について、ボロンコフ理論 (V. V. V o r o n k o v ;  
J o u r n a l o f C r y s t a l G r o w t h , 5 9 ( 1 9 8  
2 ) 6 2 5 ~ 6 4 3 ) では、引上げ速度 (V) と結晶固液界面軸方向温  
15 度勾配 (G) の比である  $V/G$  というパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内で G が分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心が V 領域で N 領域を挟んで周辺で I 領域となるような結晶しか得られなかった。

20 そこで最近、面内の G の分布を改良して、この斜めでしか存在しなかった N 領域を、例えば、引上げ速度 F を徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度で N 領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面 N 領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、この N 領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度  
25 達成できる。また、結晶が成長するに従って G が変化することを考慮し、それを補正して、あくまでも  $V/G$  が一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面 N 領域となる結晶が拡大できるようになった。

このN領域をさらに分類すると、OSFリングの外側に隣接するN<sub>v</sub>領域（空孔の多い領域）とI領域に隣接するN<sub>i</sub>領域（格子間シリコンが多い領域）とがあり、N<sub>v</sub>領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、N<sub>i</sub>領域では酸素析出が殆ど無いことがわかっている。

- 5       ところが上記のように、全面N領域であり、熱酸化処理した際にOSFリングを発生せず、かつ全面にFPD、L/Dが存在しない単結晶であるにもかかわらず酸化膜欠陥が著しく発生する場合があることがわかった。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっており、従来の全面がN領域であるというだけでは不十分であり、
- 10       さらなる改善が望まれていた。

#### 発明の開示

- そこで本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、空孔リッチのV領域、OSF領域、そして格子間シリコンリッチのI領域のい
- 15       ずれにも属さず、かつ確実に酸化膜耐圧等の電気特性を向上させることができるCZ法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に得ることを目的とする。

- 本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明に係るシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリ
- 20       コン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴としている。

- このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、
- 25       特にCuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させることのない高品質のシリコンウエーハとなる。

そして、本発明の第2の態様であるシリコン単結晶ウエーハは、チョ

クラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しないものであることを特徴としている。

このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、特にCuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させないとともに、ゲッタリング能力も高いものである。

次に本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

そして本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている。

これらの製造方法によれば、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、特にCuデポジションにより検出される酸化膜耐圧等の電気特性を劣化させる欠陥領域が存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

さらに本発明に係るシリコン単結晶の製造方法の第2の態様は、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される  
5 欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

加えて、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCu  
10 デポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいNi領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている。

これらの製造方法によれば、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。従って、酸化膜耐圧およびゲッタリング能力ともに良好な結晶を得ることができる。

20 これらの製造方法において、結晶成長時の引上げ速度を $0.5\text{ mm/min}$ 以上とすることが好ましい。

このように、結晶成長時の引上げ速度を $0.5\text{ mm/min}$ 以上とすれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域の製造マージンが拡大し、安定供給が可能になる。

25 以上説明したように、本発明によれば、V領域、OSF領域およびI領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらにCuデポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハを安定的に供給することができる。



### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の成長速度と結晶欠陥分布の関係を表す説明図である。

図 2 は、本発明で使用した単結晶引上げ装置の概略図である。

5 (a) 装置 A、 (b) 装置 B。

図 3 の (a) は、単結晶成長速度と結晶切断位置の関係を示す関係図であり、

(b) は、各引上げ装置の O S F シュリンク速度を示す説明図であり、

(c) は、C u デポジション評価試料の作製方法を示す説明図である。

10 図 4 は、本発明で使用した単結晶引上げ装置で育成した単結晶の結晶軸方向の W L T マップである。

(a) 装置 A、 (b) 装置 B。

図 5 は、C u デポジションにより N v 領域における欠陥分布を観察した結果図である。

15 (a) C u デポジションによる酸化膜欠陥領域、 (b) 酸化膜欠陥のない N v 領域。

図 6 は、N v 領域内の酸化膜耐圧レベルを測定した結果図である。

(a) C u デポジションによる酸化膜欠陥発生領域、 (b) 酸化膜欠陥が発生しなかった N v 領域。

20 図 7 は、従来の技術による成長速度と結晶の欠陥分布を示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定される  
25 ものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) F P D ( F l o w P a t t e r n D e f e c t ) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、 $K_2Cr_2O_7$  と弗酸と水

の混合液で表面をエッチング (Seccoエッチング) することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウエーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える (特開平4-192345号公報参照)。

5 2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様 (flow pattern) を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で10 $\mu$ m以上の大きいSEPD (LSEPD) は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

10 3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等ですでに報告があり、酸素析出物とみなされている (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, P3679, 1993参照)。また、  
20 最近の研究では、八面体のボイド (穴) であるという結果も報告されている。

4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、Secco エッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄 (NH<sub>4</sub>  
25 OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 10の混合液による洗浄) では選択エッチング液として働き、COPになる。このピットの直径は1 $\mu$ m以下で光散乱法で調べられる。

5) L/D (Large Dislocation : 格子間転位ループ

の略号)には、LSEPD、LFPD等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも10 $\mu$ m以上の大きいものをいう。また、LFPDは、上記したFPDの中でも先端ピットの大きさが10 $\mu$ m以上の大きいものをいい、こ  
5 ちらも転位ループ起因と考えられている。

6) Cuデポジション法は、半導体ウエーハの欠陥の位置を正確に測定し、半導体ウエーハの欠陥に対する検出限度を向上させ、より微細な欠陥に対しても正確に測定し、分析できるウエーハの評価法である。

具体的なウエーハの評価方法は、ウエーハ表面上に所定の厚さの絶縁  
10 膜を形成させ、前記ウエーハの表面近くに形成された欠陥部位上の絶縁膜を破壊して欠陥部位にCu等の電解物質を析出(デポジション)するものである。つまり、Cuデポジション法は、Cuイオンが溶存する液体の中で、ウエーハ表面に形成した酸化膜に電位を印加すると、酸化膜が劣化している部位に電流が流れ、CuイオンがCuとなって析出する  
15 ことを利用した評価法である。酸化膜が劣化し易い部分にはCOP等の欠陥が存在していることが知られている。

Cuデポジションされたウエーハの欠陥部位は、集光灯下や直接的に肉眼で分析してその分布や密度を評価することができ、さらに顕微鏡観察、透過電子顕微鏡(TEM)または走査電子顕微鏡(SEM)等でも  
20 確認することができる。

本発明者らは、CZ法によるシリコン単結晶成長に関し、V領域とI領域の境界近辺について、詳細に調査したところ、V領域とI領域の間でOSFリングの外側に、FPD、LSTD、COPの数が著しく少なく、L/Dも存在しないニュートラルなN領域を見出した。

25 そして、このN領域をさらに分類すると、OSFリングの外側に隣接するN<sub>v</sub>領域(空孔の多い領域)とI領域に隣接するN<sub>i</sub>領域(格子間シリコンが多い領域)とがあり、N<sub>v</sub>領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、N<sub>i</sub>領域では酸素析出が無いことがわかってきた。

ところが、上記N領域で結晶を育成しても、酸化膜耐圧が悪いものがあり、その原因がよく判っていなかった。そこで本発明者等は、Cuデポジション法によりN領域についてさらに詳細に調査したところ、OSF領域の外側のN領域であって、析出熱処理後酸素析出が発生し易いN  
5 v領域の一部にCuデポジション処理で検出される欠陥が著しく発生する領域があることを発見した。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっていることをつきとめた。

そこで、このOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域のない領域をウエーハ全面に広げることができれば、前記種々のグローンイン欠陥がないとともに、確実に酸化膜耐圧特性等を向上することができるウエーハが得られることになる。  
10

本発明者等は、以下の実験を行って成長速度と欠陥分布の関係を求め、その結果に基づいて単結晶棒を育成し、ウエーハの酸化膜耐圧特性を評価した。

15

#### (実験1)

図2(a)の装置Aおよび図2(b)の装置Bに示したMCZ法単結晶引上げ装置(横磁場印加)の内、装置Aは24インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを150kgチャージし、装置Bは26インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを160kgチャージし、各装置にて直径8  
20 インチ(直径200mm)、方位<100>のシリコン単結晶を引上げた。単結晶を引上げる際、成長速度を0.7mm/minから0.3mm/minの範囲で結晶頭部から尾部にかけて漸減させるよう制御した。またウエーハの酸素濃度が22~23ppma(ASTM'79値)となるように単結晶を作製した。  
25

そして図3(a)、(b)に示したように、引上げた結晶の頭部から尾部にかけて結晶軸方向に縦割り切断し、4枚のウエーハサンプルを作製した。4枚中3枚はWLT(ウエーハライフタイム)測定(測定器:S

EMILAB WT-85) およびセコエッチングによりV領域、OSF領域、I領域の各領域の分布状況とFPD、LEPの分布状況、そしてOSF熱処理によるOSF発生状況を調査し、各領域境界の成長速度を確認した。さらに結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内1枚は、  
5 図3(c)に示したように、直径6インチのウェーハ形状にくり抜き加工し、1枚は鏡面加工仕上げの上、ウェーハ表面に熱酸化膜を形成した後、Cuデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

本実験におけるウェーハの評価手順および評価結果の詳細を以下に述べる。

10 (1) 引上げた単結晶棒を結晶軸方向10cm毎の長さにブロック切断後、縦結晶軸方向に縦割り切断し、約2mm厚さのサンプルを4枚作製した。

(2) 上記サンプルのうち1枚目は、ウェーハ熱処理炉内620℃、2時間、窒素雰囲気下において熱処理後、800℃、4時間(窒素雰囲気下)熱処理を施し、その後1000℃、16時間(ドライ酸素雰囲気下)熱処理後冷却し、SEMILAB-85によりウェーハライフタイム(WLT)のマップを作成した(図4(a)、(b)参照)。また2枚目はミラーエッチング後セコエッチングを施し、FPDおよびLEPの分布を観察した。そして3枚目はOSF熱処理後セコエッチングして酸化  
15 膜を除去し、OSFの分布状況を確認した。これらの結果からV領域、OSF領域、I領域の各領域を特定し、各境界の成長速度を調査した。

装置A(図2(a))で引上げた単結晶の各境界の成長速度(図4(a)参照)は、次のようになった。

V領域/OSF領域境界: 0.484mm/min、  
25 OSF消滅境界: 0.472mm/min、  
Cuデポジション欠陥消滅境界: 0.467mm/min、  
非析出N(Ni)領域/I領域境界: 0.454mm/min、

装置B(図2(b))で引上げた単結晶の各境界の成長速度(図4(b))

参照) は、次の通りである。

V 領域 / O S F 領域境界 : 0 . 5 9 6 m m / m i n 、

O S F 消滅境界 : 0 . 5 8 7 m m / m i n 、

C u デポジション欠陥消滅境界 : 0 . 5 6 6 m m / m i n 、

5 析出 N ( N v ) 領域 / N i 領域境界 : 0 . 5 2 6 m m / m i n 、

N i 領域 / I 領域境界 : 0 . 5 1 0 m m / m i n 、

( 3 ) 上記 ( 1 ) の単結晶棒の結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内残り 1 枚を直径 6 インチのウェーハ形状にくり抜き加工 ( 図 3 ( c ) 参照) し、鏡面加工仕上げの上、ウェーハ表面に熱酸化膜形成後 C u デ  
10 ポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

評価条件は次のとおりである。

1 ) 酸化膜 : 2 5 n m 、 2 ) 電解強度 : 6 M V / c m 、

3 ) 電圧印加時間 : 5 分間。

図 5 に C u デポジションにより N v 領域を評価した結果図を示す。

15 図 5 ( a ) は C u デポジションにより発生した酸化膜欠陥領域の欠陥分布を、( b ) は C u デポジションによる酸化膜欠陥のない N v 領域の欠陥分布を示す。

図 6 ( a ) は、C u デポジションで酸化膜欠陥が発生した N v 領域の酸化膜耐圧の評価結果であり、( b ) は、C u デポジションにより酸化膜  
20 欠陥が発生しなかった N v 領域の酸化膜耐圧の評価結果である。

以上の結果から、O S F 外側に存在する N 領域の内、酸素析出が生じ  
易い N v 領域中に、酸化膜欠陥の生じ易い C u デポジションにより検出  
される欠陥領域が存在することが判る。この領域では、N v 領域である  
にもかかわらず、酸化膜耐圧が必ずしも良くない。一方、同じ N v 領域  
25 でも、この C u デポジションにより検出される欠陥領域のない N v 領域  
では酸化膜耐圧が満足できる結果となることが判る。

( 実験 2 )

次に上記結果を踏まえて装置 B (図 2 (b)) を用いて O S F 外側の N 領域であって、C u デポジション欠陥領域 (D n 領域) でない領域およびさらに酸素析出が生じにくい N i 領域も含まない領域が狙えるように成長速度を制御し、引上げた結晶から鏡面仕上げのウエーハに加工し、  
5 酸化膜耐圧特性の評価を行った。

なお、C-モード測定条件は次のとおりである。

1) 酸化膜 : 25 nm、 2) 測定電極 : リン・ドーブ・ポリシリコン、 3) 電極面積 : 8 mm<sup>2</sup>、 4) 判定電流 : 1 mA / cm<sup>2</sup>。

その結果、酸化膜耐圧レベルは 100% の良品率であった。

10

本発明者等は、以上の実験で得られた知見を踏まえた上で鋭意検討を重ね、本発明に想到したものである。

本発明の第 1 のシリコン単結晶の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生する O S F の外側の N 領域であって、C u デポジションにより検出される欠陥領域が存在  
15 しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

この方法を図 1 に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、O S F リング消滅後に残存する C u デポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。  
20

以上述べた方法により育成された単結晶棒から切り出されたウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生する O S F の外側の N 領域であって、C u デポジションにより検出される欠陥領域が  
25 全く存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハとなる。

次に、第 2 の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生する O S F の外側の N 領域であって、C u デポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにく

いNi領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

この方法を図1に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいNi領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

この製造方法により育成された単結晶棒から作製されたウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハとすることができる。

このウエーハは、酸素析出が生じにくいNi領域を含まず、全てNv領域であるので、無欠陥領域中に窒素およびドライ酸素雰囲気下に熱処理した際、酸素析出物層がバルク中に形成される。従って、この領域から作製したシリコン単結晶ウエーハは、酸化膜耐圧等が良好であるのみならず、優れたゲッタリング能力を持つ。

さらに本発明品を作製する際、原料となるシリコン単結晶を $0.5\text{ mm/min}$ 以上の成長速度で引上げ可能な急冷構造のCZ引上げ装置を使用すれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域(Nv-Dn)の方がより拡大し、製造上安定性を維持することができた。

そして結晶中心部での結晶固液界面の軸方向温度勾配 $G_c$ が小さく、本発明の無欠陥領域製造の際、 $0.5\text{ mm/min}$ の成長速度が超えられないCZ法引上げ装置の場合、本発明品の原料シリコン単結晶の成長速度マージンは $0.02\text{ mm/min}$ を下回るため、容易に量産できなかったが、 $G_c$ が大きく、本発明の無欠陥領域製造の際、 $0.5\text{ mm/min}$ 以上の成長速度が達成できるCZ法引上げ装置の場合、本発明品



の原料シリコン単結晶の成長速度マージンは $0.02\text{ mm/min}$ 以上であり、最大約 $0.05\text{ mm/min}$ を達成することができた。特に上記のように $0.5\text{ mm/min}$ 以上の成長速度で本発明品を製造した場合、窒素およびドライ酸素雰囲気中の熱処理後に酸素析出物層がバルク中に形成される領域の成長速度マージンの方が容易に拡大できることがわかった。

最後に本発明で使用したCZ法による単結晶引上げ装置の構成例を図2(a)(b)により説明する。図2(a)に示すように、この単結晶引上げ装置30は、引上げ室31と、引上げ室31中に設けられたルツボ32と、ルツボ32の周囲に配置されたヒータ34と、ルツボ32を回転させるルツボ保持軸33及びその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶を保持するシードチャック6と、シードチャック6を引上げるワイヤ7と、ワイヤ7を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えて構成されている。ルツボ32は、その内側のシリコン融液（湯）2を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34の外側周囲には断熱材35が配置されている。

また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、環状の黒鉛筒（遮熱板）9を設けている。また、図2(b)に示したものは、結晶の固液界面4の外周に環状の外側断熱材10を設けている。この外側断熱材10は、その下端とシリコン融液2の湯面3との間に $2\sim 20\text{ cm}$ の間隔を設けて設置されている。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する筒状の冷却装置を設けることもある。

別に、最近では引上げ室31の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ法が用いられることも多い。

次に、上記の単結晶引上げ装置30による単結晶育成方法について説明する。

まず、ルツボ 3 2 内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約 1 4 2 0 ° C）以上に加熱して融解する。次に、ワイヤ 7 を巻き出すことにより融液 2 の表面略中心部に種結晶の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸 3 3 を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ 7 を回転させながら巻き取り種結晶を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒 1 を得ることができる。

この場合、本発明では、本発明の目的を達成するために特に重要であるのは、図 2（a）または図 2（b）に示したように、引上げ室 3 1 の湯面上の単結晶棒 1 中の液状部分の外周空間において、湯面近傍の結晶の融点から 1 4 0 0 ° C までの温度域が制御できるように環状の黒鉛筒（遮熱板） 9 や外側断熱材 1 0 を設けたことである。

すなわち、この炉内温度を制御するために、例えば図 2（b）に示したように、引上げ室 3 1 内に外側断熱材 1 0 を設け、この下端と融液表面との間隔を 2 ～ 2 0 c m に設定すればよい。こうすれば、結晶中心部分の温度勾配  $G_c$  [°C / c m] と結晶周辺部分の温度勾配  $G_e$  との差が小さくなり、例えば結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することもできる。

この外側断熱材 1 0 は黒鉛筒 1 2 の外側にあり、黒鉛筒 1 2 の内側にも断熱筒 1 1 を設けている。また、黒鉛筒 1 2 の上は金属筒 1 3 につながり、その上には冷却筒 1 4 があって冷却媒体を流して強制冷却している。

以上述べたシリコン単結晶の製造方法で製造されたシリコン単結晶をスライスして得られるシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハに熱酸化処理をした際に、リング状に発生する O S F の外側の N 領域であって、C u デポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハである。あるいはウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生する O S F の外側の N 領域であって、C u デポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくい N i 領域がウエーハ全面内に存

在しない無欠陥ウエーハである。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

例えば、上記実施形態においては、直径８インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径１０～１６インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆるMCZ法にも適用できることは言うまでもない。

## 請 求 の 範 囲

1. チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

2. チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

3. チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

4. チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

5. チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより

検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいN i 領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

6. チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、  
5 引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、O S F リン  
グ消滅後に残存するC u デポジションにより検出される欠陥領域が消滅  
する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生  
じにくいN i 領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御し  
て結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

10

7. 前記結晶成長時の引上げ速度を0.5 mm/min以上とすること  
を特徴とする請求項3ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリ  
コン単結晶の製造方法。

図 1

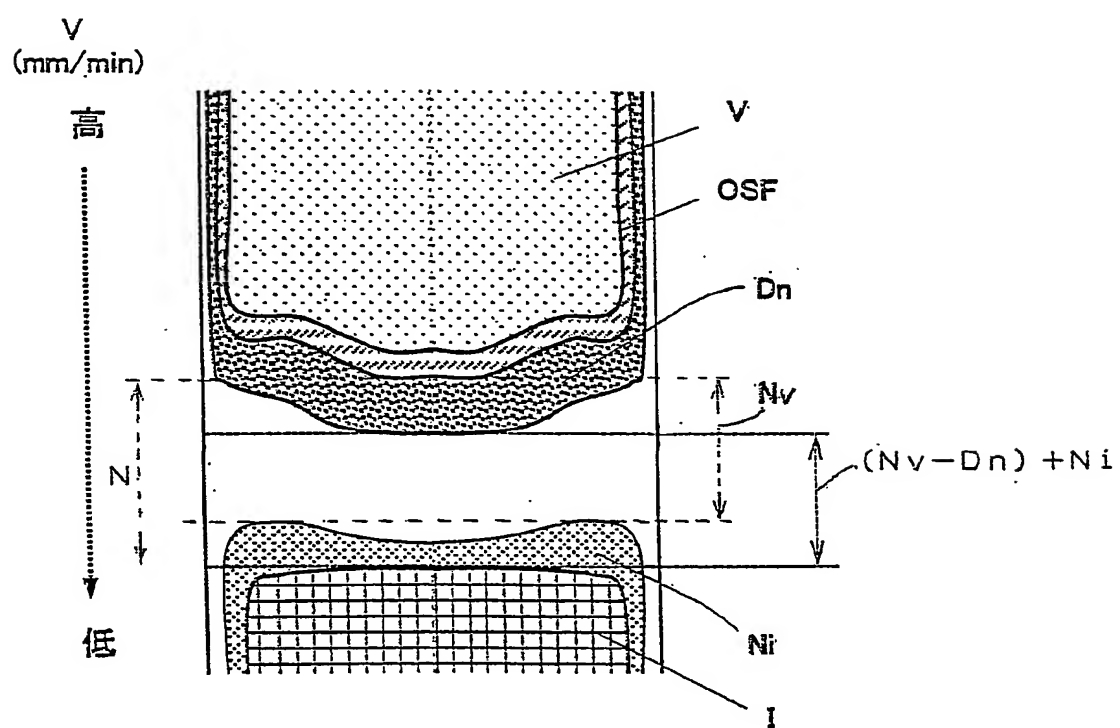


図 2

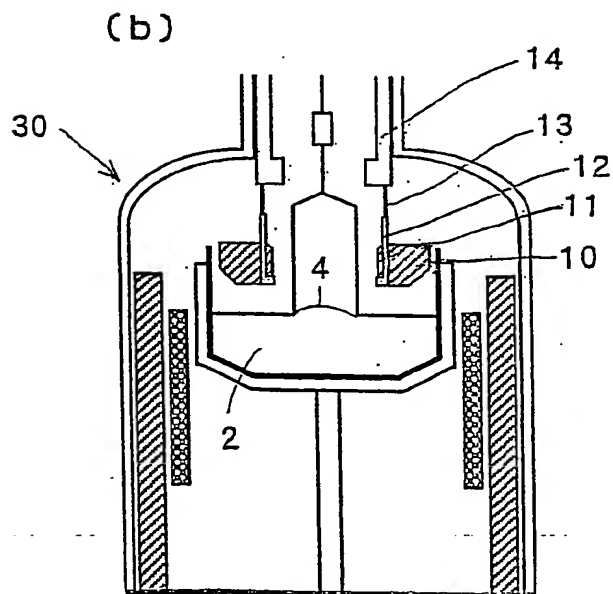
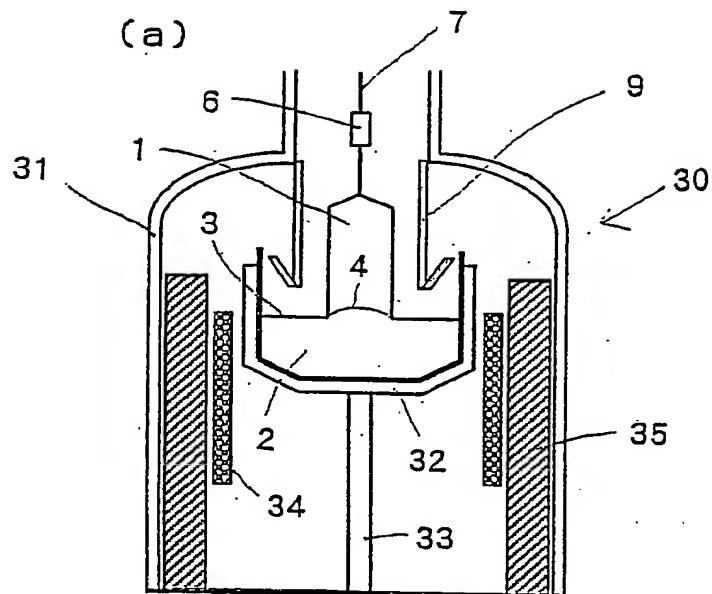


図 3

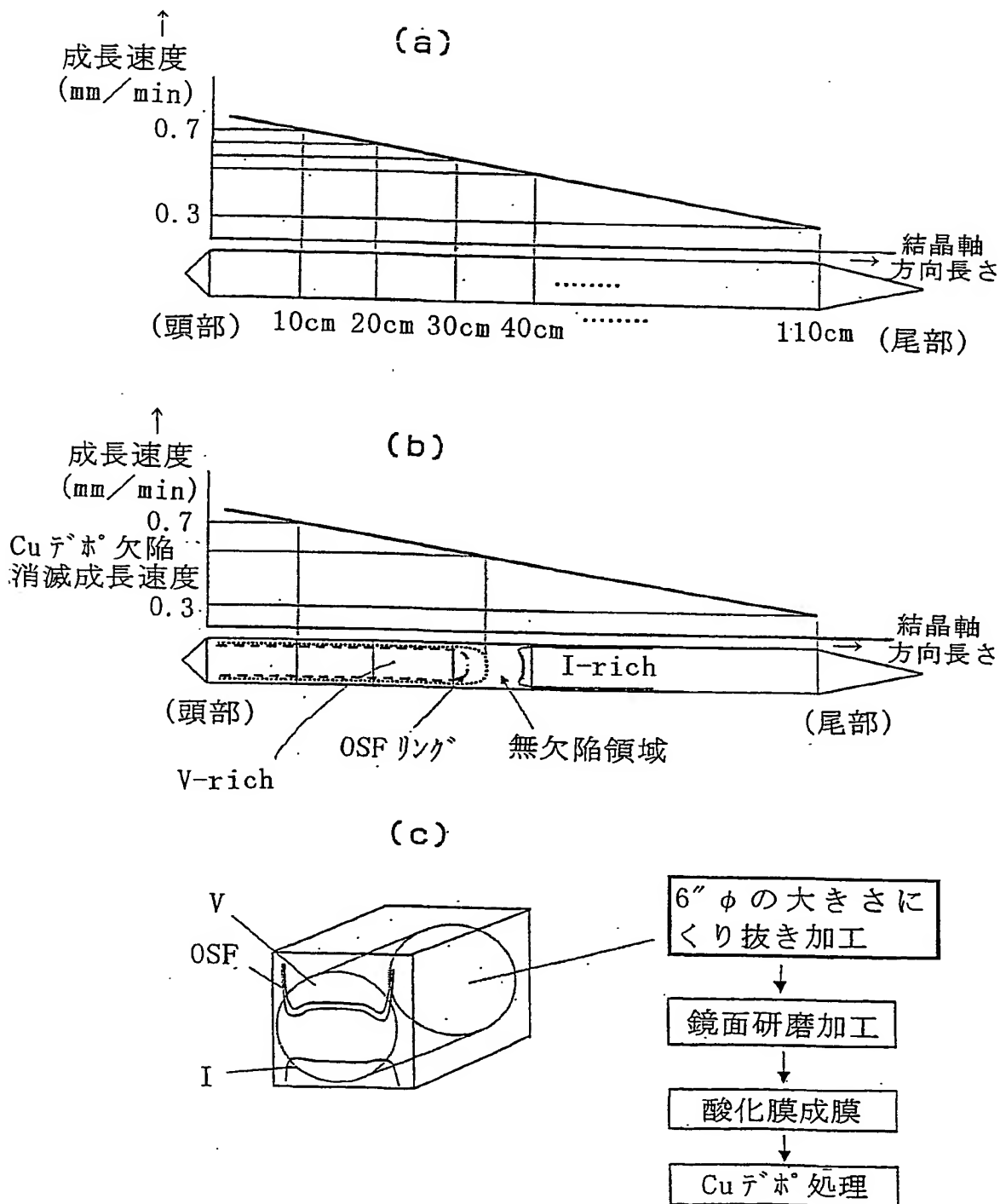
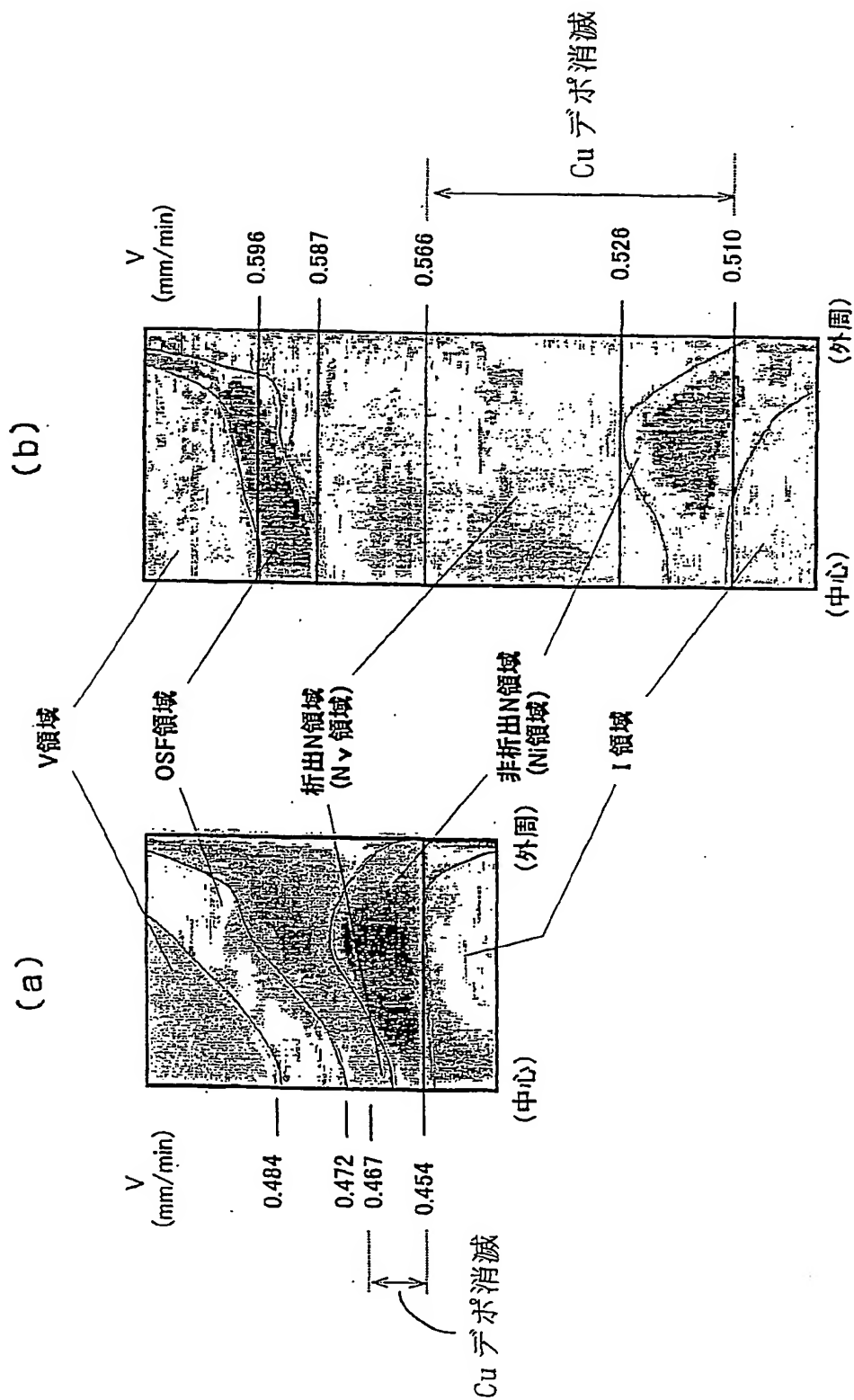




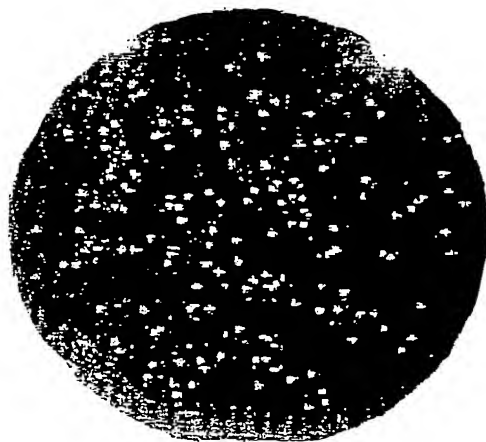
図 4



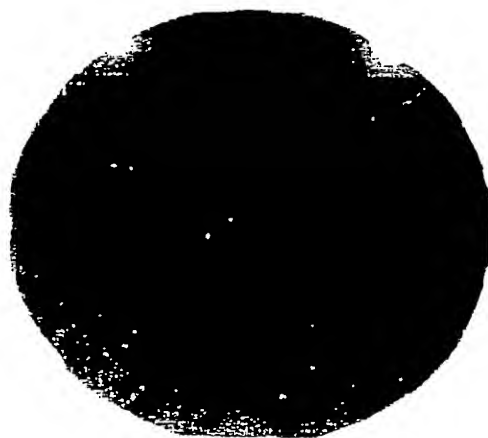
5 / 7

図 5

(a)



(b)

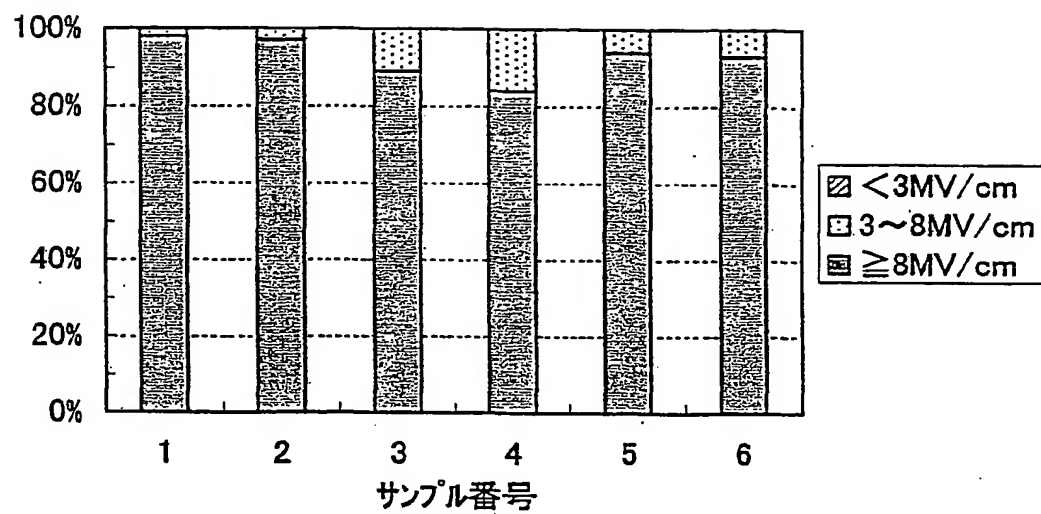


BEST AVAILABLE COPY

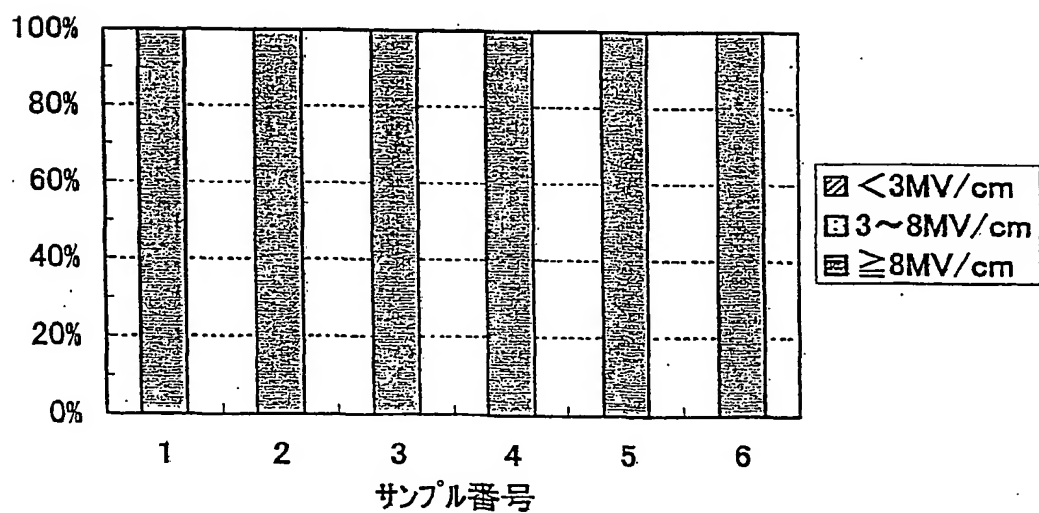
6 / 7

図 6

(a)



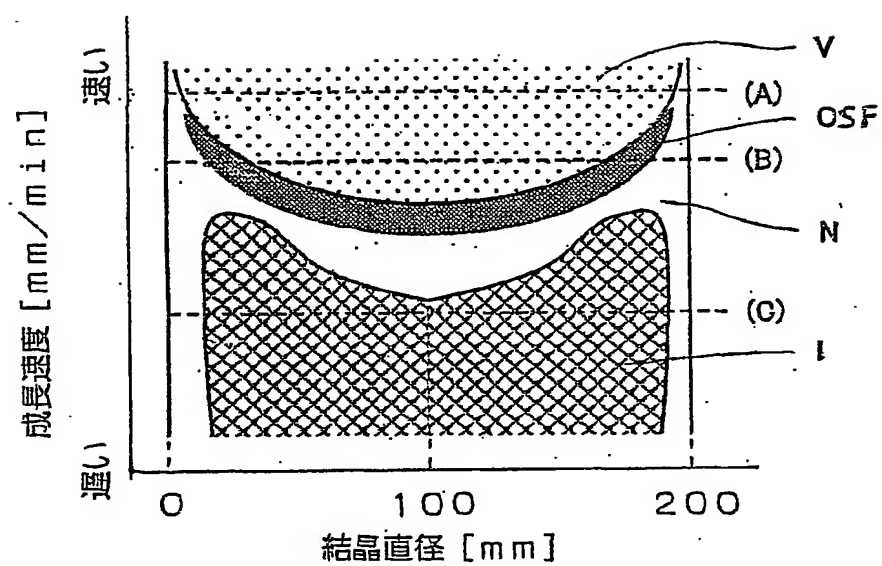
(b)



BEST AVAILABLE COPY

7/7

図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl.<sup>7</sup> C30B1/00-35/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1035234 A1 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES LIMITED), 13 September, 2000 (13.09.2000), Par. Nos. [0123] to [0127]; Figs. 2, 24, 27 & JP 11-236293 A & WO 99/10570 A1	1-7
X	US 6048395 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.), 11 April, 2000 (11.04.2000), Column 8, line 29 to Column 10, line 43; Fig. 2 & JP 11-157996 A	1-7
A	EP 964082 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED), 15 December, 1999 (15.12.1999) & JP 12-1391 A & US 1000093 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 January, 2002 (24.01.02)Date of mailing of the international search report  
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B1/00-35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1035234 A1 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES LIMITED) 2000.09.13 【0123】 - 【0127】 , 第2図, 第24図, 第27図 & JP 11-236293 A & WO 99/10570 A1	1-7
X	US 6048395 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 2000.04.11 第8欄第29行-第10欄第43行, 第2図 & JP 11-157996 A	1-7
A	EP 964082 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED) 1999.12.15 & JP 12-1391 A & US 1000093 A	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.01.02	国際調査報告の発送日 05.02.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁	4G 2927
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		